

**(19) Japan Patent Office (JP)**

(11) Publication of Patent application: Laid Open Patent Hei 11-49652

(43) Disclosure Date: February 23, 1999

(51) Int. Cl.6 Class No. Internal No. (43) Publ. February 23, 1999  
A 61 K 7/13 F1

Examination Requested / Not requested Number of claims: 10 FD (Altogether 6 pages)

(54) Title of the invention: Permanent or semi-permanent hair dye agent composition

(21) Patent Application No.: (Hei 9-225525)

(22) Date Filed: August 8, 1997

(71) Applicant: 000000918

Name: Kao Corporation

Address: 14-10, 1 chome, Kayaba-cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Daisuke Misu

Goldwell GmbH

10-18, Czerninstrasse, Darmstadt, D-64280

Federal Republic of Germany

(72) Inventor: Rudiger Wirths

Goldwell GmbH

10-18, Czerninstrasse, Darmstadt, D-64280

Federal Republic of Germany

(74) Agent: (Patent Attorney) Takehiko Yoshimura

(57) [Abstract]

[Objective]

The objective of this invention is to offer a hair dye agent composition, which can provide human hair with a burnished, strong and persistent color, and which also has a texture conditioning effect.

[Solution]

A permanent or semi-permanent hair dye agent composition, which includes more than one type of a direct action hair dye agent and/or an oxidizing color antecedent, is utilized in combination with:

- (a) more than one type of plant extract,
- (b) more than one type of natural oil, and
- (c) more than one type of hydrolyzed protein.

## Specification

[Scope of the invention]

Claim 1.

A permanent or semi-permanent hair dye agent composition wherein it includes more than one type of direct action hair dye agent and/or an oxidizing color antecedent, which includes a combination of

- (a) more than one type of plant extract,
- (b) more than one type of natural oil, and
- (c) more than one type of hydrolyzed protein.

Claim 2.

The hair dye agent composition of Claim 1 wherein it includes more than one type of plant extract with 0.005 – 2.5 weight % as solid content, which is calculated on the basis of the total composition.

Claim 3.

The hair dye agent composition of Claim 2, wherein it and it includes more than one type of plant extract with 0.01 – 1 weight % as a solid content, calculated on the basis of the total composition.

Claim 4.

The hair dye agent composition of Claims 1, 2 and 3, wherein it includes more than one type of natural oil with 0.01 – 5 weight %, calculated on the basis of the total composition.

Claim 5.

The hair dye agent composition of Claims 1, 2, 3 and 4, wherein it includes more than one type of vegetable oil.

Claim 6.

The hair dye agent composition of one of Claims 4 and 5, wherein it includes avocado oil.

Claim 7.

The hair dye agent composition of one of Claims 1, 2, 3, 4, 5 and 6, wherein it includes more than one type of a hydrolyzed protein with 0.05 – 5 weight %, calculated on the basis of the total composition. Claim 8.

Claim 8

The hair dye agent composition of Claim 7, wherein it includes more than one type of a hydrolyzed protein with 0.1 – 2.5 weight %, calculated on the basis of the total composition.

Claim 9.

The hair dye agent composition of Claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8, wherein it includes a hydrolyzed vegetable protein.

Claim 10.

The hair dye agent composition of one of Claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 9, wherein it includes a silicone derivative.

[Detailed explanation of the invention]

[0001]

[Industrial applications]

This invention concerns a permanent or semi-permanent coloring agent composition for human hair, which has enhanced coloring efficacy and improved simplicity of the application process.

[0002]

[Prior art technology]

It is well known that the classification of hair dye agent compositions fall into two categories. One is a permanent hair dye agent composition including an oxidation dye antecedent, which activates with an oxidizer, and which develops the desired hair dye coloration depending upon the selected formula. The other is a semi-permanent hair dye agent, including direct dye, where it is not necessary to add an oxidizer as a catalyst in order to cause the hair dye effect. The hair dye efficacy by the semi-permanent hair dye agent composition has a shorter life span compared to that of the permanent hair dye agent composition.

[0003]

The hair dye agent composition based on the direct dye is usually adapted for a hair dye shampoo, a hair dye lotion, or a color setting lotion. It is sometimes utilized for an aerosol foam. When the hair dye agent composition is based on a plant dye, it is notably suggested to utilize the powder products. These products are blended with water before applying them on the hair. The hair dye agent composition based on an oxidation dye antecedent, includes developed color agents and coupling agents, and is utilized as a gel, an emulsion, or a dispersant. Before applying it on the hair, it is blended with an oxidizer which is one of either; an acid solution type, a dispersant type, an emulsion type or a gel type, preferably hydrogen peroxide; then, the desired color tone is obtained.

[0004]

[Problems overcome by the invention]

There are many types of products in the field of hair dye agent composition; however, newer generation products, which can provide (i) burnish and intense persistent color, and (ii) a texture conditioning effect, are still desirable. The objective of this invention is to offer the hair dye agent composition with these characteristics.

[0005]

In order to solve the above-mentioned problems, in this invention, a permanent or semi-permanent hair dye agent composition includes more than one type of direct action hair dye agent and/or an oxidizing color antecedent, which includes a combination of (a) more than one type of plant extract, (b) more than one type of natural oil, and (c) more than one type of hydrolyzed protein. The using of the hair dye agent composition of this invention, with these characteristics, results in providing hair with a superior burnish color and good combing performance with improved touch sensation of hair density, and better hairstyle maintenance.

[0006]

[Operation]

In this invention, the plant extract ingredient is normally calculated on the basis of the total composition (except an oxidizer), which is available for immediate use. The solid content is used in the amount of 0.005 – 2.5 weight %, preferably 0.01 – 1 weight %, and more preferably 0.025 – 0.5 weight %. When the composition includes direct action powder dye that is blended with water before application, the ingredient content is calculated on the basis of the powder itself. Therefore, the content generally increases when using a powder formulation.

[0007]

The plant extracts utilized in this invention preferably blend with alcohol, water-based alcohol, or aqueous (such as, adjusted from moisture vapor) adjustments of plant ingredient(s), such as leafage, fruitage, flowerage, rootage, bark and tree trunk. Usable plant extracts are extracted from sources, such as, aloe, arnica, valerian, henbane, birch, nettle, echinacea, ivy, gentian bitter, fern, pine needle, broom, oat, witch hazel,

elderflower, hop, coltsfoot, camomile, chestnut, clover, flower of lime, lily of the valley, melissa, mistletoe, passion flower, ratonia, marigold, rosemary, horse chestnut, safflower hawthorn, clary, equisetum, nosebleed, primrose, dead nettle, thyme, grape leaf, and hawthorn. The usable products available from the market are, from the generalized categorized of 'Extrapons,' 'Sedaplant' and 'Hexaplants.' The usable extracts and their preparations are also described in 'Hagars Medical Agent Practical Handbook' the 4<sup>th</sup> version.

[0008]

Vegetable oils are preferable for the 'natural oil'. The natural oil percentage is calculated on the basis of the immediately usable total composition (except an oxidizer) in the composition of this invention. The natural oil is utilized with approximately 0.01 – 5 weight %, but preferably with 0.05 – 2.5 weight %. The preferable natural oils are any of: avocado oil, coco oil, cocoanut oil, peanut oil, whale oil, sesame oil, sunflower oil, almond oil, peach stone oil, wheat germ oil, Queensland nut oil, primrose oil, jojoba oil, ricinus, olive oil, soybean oil, lanolin and the derivatives. In addition, mineral oils, such as paraffin oil or petrolatum, are also acceptable. The most preferable vegetable oil is avocado oil.

[0009]

In the composition of this invention, more than one type of hydrolyzed protein is utilized for the third essential ingredient (c), and it is calculated on the basis of the total composition. The hydrolyzed protein is utilized with 0.05 – 5 weight %, but preferably with 0.1 – 2.5 weight %, and more preferably with 0.25 – 1.5 weight %. The more useful ingredient for this objective (the utilization for the third essential ingredient (c)) is a hydrolyzed vegetable protein. This protein is obtained from glycoprotein, which includes a high content of hydroxyproline. These are preferably obtained by the hydrolysis of the plant cell wall; and therefore, it includes serine. The following are also useful ingredients

(referred from Europe Patent Application 186025): (i) hydrolyzed vegetable protein obtained from soy protein, wheat protein, corn protein or peanut protein, and (ii) hydrolyzed protein obtained from pea, rice, rye, potato, bean, cashew nut, walnut, peanut or almond.

[0010]

The molecular weights of these hydrolyzed vegetable proteins are normally within the approximate range of 500 – 100,000, but preferably within the approximate range of 800 – 50,000, and more preferably within the approximate range of 1,000 – 30,000.

However, the most preferable is within the approximate range of 1,000 – 5,000. These hydrolyzed vegetable proteins are adjusted with enzymes or with oxidizing hydrolysis in the normal process. However, as a rule, other hydrolyzed proteins, such as, polypeptide, hydrolyzed collagen (such as 'Nutrilan' type) or hydrolyzed elastin, are also usable as the hair dye agent composition of this invention.

[0011]

The developed colors, which are suitably utilized in the oxidation dye antecedent, are normally well-known as phenylenediamine, and its derivatives: such as, 1, 4-diaminobenzene, 2, 5-diaminotoluene, 4-aminophenol, 1-hydroxyethyl-2, 5-diaminobenzene (referred from Europe Patent Application 7, 537 and Europe Patent Application 400, 330), tetraaminopyrimidine, triaminohydroxypyrimidine, especially 2, 5, 6-triamino 4-hydroxypyrimidine (referred from Europe Patent Application 467, 026), 5-amino-salicylic acid (referred from Europe Patent Application 345, 728), and 2-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-aminotoluene (referred from Europe Patent Application 615, 743).

[0012]



A coupling agent, which is generally well known and approved, can be utilized for the hair dye agent composition of this invention depending upon the desired color tone. The following is the suitable coupling agent: resorcin; 2-methylresorcin; 4-chlororesorcin; 2-aminophenol; 4- (N-methyl) aminophenol; 3-aminophenol; 3 N, N-dimethylanilaminophenol; 4-amino-3-methylphenol; 5-amino-2-methylphenol; 6-amino-3-methylphenol; 3-amino-2-methylamino-6-methoxypyridine; 2-amino-3-hydroxypyridine; 4-aminodiphenylamine; 4, 4'-diaminophenylamine; 2-dimethylamino-5-aminopyridine; 2, 6-diaminopyridine; 1, 3-diaminobenzene; 1-amino-3- (2'-hydroxyethylamino) benzene; 1-amino-3- [bis (2'-hydroxyethyl) amino] benzene; 1, 3-diaminotoluene; a-naphthol; 1, 4-diamino-2-chlorobenzene; 4, 6-dichlororesorcin; 4-hydroxy-1, 2-methylenedioxybenzene; 1, 5-dihydroxynaphthalene; 1, 7-dihydroxynaphthalene; 2, 7-dihydroxynaphthalene; 1-hydroxynaphthalene; 4-hydroxy-1, 2-methylenedioxybenzene; 2, 4-diamino-3-chlorophenol; and/or 1-methoxy-2-amino-4- (2'-hydroxyethylamino) benzene.

[0013]

The content of the developed colors is normally calculated on the basis of the total composition. When the developed colors are salt, the content is calculated on the basis of the absolute basic. The content of the developed colors is normally within the approximate range of 0.05 – 5 weight %, but preferably within the approximate range of 0.1 – 3 weight %, and more preferably within the approximate range of 0.25 – 2 weight %. The mole ratio between the developed colors and the coupling agent is normally approximately 1:1 – 2.5:1. In order to obtain a specialized color tone, a different coupling agent can be utilized. The following compound is more preferable: a compound created between ingredient combinations (a) resorcin or 2-methylresorcin and (b) 2-aminophenol and/or 3-aminophenol; a compound created between ingredient combinations (c) resorcin or 2-methylresorcin and (d) 1-methoxy-2-amino-4- (2'-hydroxyethylamino) benzene; a compound created between ingredient combinations (e) 2-amino-3-hydroxypyridine and (f) 5-amino-2-methylphenol and/or 1-methoxy-2-amino-4- (2'-hydroxyethylamino)

benzene, and a compound created between ingredient combinations (g) 1, 3-diaminobenzene and (h) 1, 4-diamino-2-chlorobenzene.

[0014]

When obtaining a customized color tone, a direct dye can be added if necessary. The following can be added with low content; in other words, approximately with 0.05 – 1 weight %: well-known arianor dye; nitro dye, such as 2-amino-4, 6-dinitrophenol, 2-amino-6-chloro-4-nitrophenol, 2-amino-4-nitrophenol; and the well-known plant dye, such as henna. The total content of the hair dye agent composition in the finished product is preferably within approximately 0.2 – 0.6 weight % of the dye compound, but more preferably within approximately 0.5 – 4 weight % of the dye compound.

[0015]

When adjusting the hair dye agent composition of this invention, the oxidation dye antecedent (in other words, the developed colors), coupling agent compound, and the direct dye, which is selectively used, are blended into an appropriate cosmetics catalyst support solution. The emulsion in the form of a cream, or a gel is the preferable conformation. Other ingredients in the above-mentioned conformation of the composition, and the corresponding compositions, can be a surfactant, a stabilizer, and a gum. This prior art technology is described in 1.c, page 796 – 815, in the dissertation 'Foundation and Prescription for Cosmetics (Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika), authored by K. Shurader. This literature is included in this specification by reference.

[0016]

Before utilizing, the composition of this invention is blended with an equal amount of peroxide composition, such as 6% of hydrogen peroxide solution. This solution is applied on the human hair. After fifteen to thirty minutes of treatment, the hair is rinsed with water and the product is washed away with normal shampoo. This hydrogen peroxide

composition is interchangeable with other peroxide preparations, such as perborate, urea peroxide, or melamine peroxide. However, these compositions need to be preserved by sealing off any moisture. The usage and the treatment method(s) are complicated.

[0017]

When the composition of this invention is based upon the direct action hair dye agent, all direct dye products, which are approved with this objective, are applicable. This is referred from the appendix 3 in 'Verordnung uber kosmetische Mittel (Kosmetik-Verordnung)' latest edition.

[0018]

The preferable dye of this invention is cation (basic). The stability and the color absorbency are noticeably improved when galactomannan derivatives are added in conjunction with this invention method. The following are the more preferable basic (cation) dyes: Basic Blue 6, C. I. No. 51, 175; Basic Blue 7, C. I. No. 42, 595; Basic Blue 9, C. I. No. 52, 015; Basic Blue 26, C. I. No. 44, 045; Basic Blue 41, C. I. No. 11, 154; Basic Blue 99, C. I. No. 56, 059; Basic Brown 4, C. I. No. 21, 010; Basic Brown 16, C. I. No. 12, 250; Basic Brown 17, C. I. No. 12, 251; Basic Green 1, C. I. No. 42, 040; Basic Red 2, C. I. No. 52, 240; Basic Red 22, C. I. No. 11, 055; Basic Red 76, C. I. No. 12, 245; Basic Violet 1, C. I. No. 42, 535; Basic Violet 3, C. I. No. 42, 555; Basic Violet 10, C. I. No. 45, 170; Basic Violet 14, C. I. No. 42, 510; Basic Yellow 57, C. I. No. 12, 719.

[0019]

The following are the acid (anion) dyes, which are selectively used: Acid black 1, C. I. No. 20, 470; Acid Blue 9, C. I. No. 42, 090; Acid Blue 74, C. I. No. 73, 015; Acid Red 18, C. I. No. 16, 255; Acid Red 27, C. I. No. 16, 185; Acid Red 87 C. I. No. 45, 380; Acid Red 92, C. I. No. 45, 410; Acid Violet 43, C. I. No. 60, 730; Acid Yellow 1, C. I. No. 10, 316; Acid Yellow 23, C. I. No. 19, 140; Acid Yellow 3, C. I. No. 47, 005; D&C Brown No. 1, C. I. No.

20, 170; D&C Green No. 5, C. I. No. 61, 570; D&C Orange No. 4, C. I. No. 15, 510; D&C Orange No. 10, C. I. No. 45, 425; D&C Orange No. 11, C. I. No. 45, 425; D&C Red No. 2, C. I. No. 45, 380; D&C Red No. 27, C. I. No. 45, 410; D&C Red No. 33, C. I. No. 17, 200; D&C Yellow No. 7, C. I. No. 45, 350; D&C Yellow No. 8, C. I. No. 45, 350; FD&C Red No. 4, C. I. No. 14, 700; FD&C Yellow No. 6, C. I. No. 15, 985.

[0020]

Plant dyes can also be utilized independently or with combination(s) of the synthetic dye(s). The following are examples: henna (red or black), alkanet roots, laccaic acid (stick lac), logwood powder, xanthine root powder, pieplant root powder. The content of the direct dye in the composition of this invention may change depending upon the use pattern and the desired hair color tone; however, the normal content is approximately 0.01 – 2.5 weight % of the immediate useful composition, but preferably, approximately 0.05 – 1.0 weight %.

[0021]

The permanent or semi-permanent hair dye agent composition of this invention can include more than one type of synthetic or natural hair conditioning polymer, preferably with approximately 0.1 – 2.5 weight % of the total composition, but more preferably with approximately 1.2 – 2.5 weight %. As a rule, any type of polymer, such as, nonionic polymer, anion polymer, amphoteric polymer, and cation polymer, are applicable. The cation polymer is the most preferable for the objective of this invention.

[0022]

The composition of this invention can also include a well-known surfactant, preferably with approximately 0.5 – 6 weight % of the immediate use product. The following are the preferable surfactant(s): anion surfactant, such as N-lauroylsarcosinate, long chained N-acylamino carboxylic acid (such as glutamate), and its salt; amphoteric surfactant, such

as betaine (such as cocoamidepropylbetaine); non-ionic & cation surfactant, such as C12 ~ C18 -alkylpolyglycol ether, ethyleneoxide / propyleneoxide copolymer condensate; and long chained 4 class ammonium compound, such as distearyl or dilauryldimethyl ammoniumchloride.

[0023]

The hair dye agent composition of this invention can normally include all additives, which are customarily utilized for these preparations. The type and aspect may be selected depending upon the usage conformation. The following are example additives: fat, fatty alcohol, emulsifier, pH adjuster, hydrolyzed protein, soluble agent, preservative substance, and perfume. The following can be added as other preferable conformations for this invention: more than one type of dimethicone, cyclomethicone, or silicone derivatives, such as silicone copolyole (like dimethiconecopolyole). The content is preferably with approximately 0.1 – 2.5 weight % on the basis of the total composition, but more preferably with 0.25 – 1.5 weight %.

[0024]

When the semi-permanent hair dye agent composition is a powder type, the composition is blended with water before application on the hair. The ratio range between the composition and water is approximately 1:5 – 1:30, but preferably approximately 1:10 – 1:20. Then, the mixture is applied on the hair. After twenty to thirty minutes of treatment, the composition is washed off by shampooing.

[0025]

[Embodiment]

Next, the composition of this invention is explained as to its superiority relative to the prior products by embodiment; however, the invention is not limited to these embodiments. The content of each ingredient is indicated by weight % in the following embodiments.

(Embodiment 1)

Semi-permanent hair dye lotion:

(Ingredient)	(Content)
Hydroxypropyl guar	0.90
Polyquaterinium-7	0.80
Cocoamidepropylbetaine	1.30
Benzyl alcohol	5.00
Ethanol	10.00
1, 3-butylene glycol	15.00
Perfume	0.20
Hydrolyzed keratin	0.25
Camomile extract ( <i>Matricaria chamomilla</i> )	0.50
Hydrolyzed wheat protein	0.50
Avocado oil ( <i>Persea gratissima</i> )	0.05
PEG-40-hydrogen added ricinus	0.18
C. I. No. 12, 550	0.18
C. I. No. 12, 719	0.18
C. I. No. 12, 251	0.18
C. I. No. 61, 505	0.15
Water	Balance

[0027]

The semi-permanent hair dye lotion composition with the above-mentioned formula, which is adjusted in the usual method, is applied on the hair. After twenty minutes of treatment, the hair is rinsed off and dried. The hair is dyed resulting in a dark brown color with strong burnish. In comparison, one of the essential combination ingredients (a), (b) and (c) is removed from the above-mentioned composition. The hair, which is dyed with this alternative composition, has a less intense color tone and a diminished burnish compared to the hair treated by the composition of this invention. After three or four times of the shampoo process, the coloration intensity is extremely reduced. Contrary to the alternative composition, when dyeing with the composition of this invention, the hair color does not start to change even after seven or eight times of shampooing.

[0028]

(Embodiment 2) Semi-permanent hair dye lotion:

(Ingredient)	(Content)
Guar gum	0.80
Polyquaterinium-6	0.80
Cocoamidepropylbetaine	1.40
Benzyl alcohol	5.00
1, 2-propylene glycol	15.00
Dimethyconecopolyole	0.25
Perfume	0.20
Hawthorn extract ( <i>Crataegus oryacantha</i> )	0.25
Camomile extract ( <i>Matricaria chamomilla</i> )	0.25
Hydrolyzed wheat protein	0.50
Avocado oil ( <i>Persea gratissima</i> )	0.10
PEG-40-hydrogen added ricinus	0.50
Arianor mahogany	0.06
Arianor madder red	0.20
Disperse black 9	0.03
Disperse blue 3	0.01
HC red 3	0.06
Arianor steel blue	0.01
Water	Balance

[0029]

The semi-permanent hair dye lotion composition with the above-mentioned formula, which is adjusted in the usual method, is treated on hair, in the same process as in Embodiment 1. The hair is dyed into a copper mahogany color with an intense persistent burnish. In comparison, the hydrolyzed wheat protein, the avocado oil, or the plant extract are removed from the above-mentioned composition. The test hair, which is dyed with this alternative composition, has noticeably inferior color tones and a lower color persistence, compared to hair treated by the composition embodiment of this invention.

[0030]

(Embodiment 3) Dye cream:

a) Oxidation dye antecedent

(Ingredient)	(Content)
Ethanol	15.0
Oleamide DEA	15.0
Oleyl alcohol	2.0
Ceteales-30	5.0
Oleic acid	10.0
1, 2-propylene glycol	10.0
Perfume	0.3
Hydrolyzed collagen	0.2
Hydrolyzed wheat protein	0.5
Camomile extract ( <i>Matricaria chamomilla</i> )	0.5
Ammonium hydroxide	1.8
Ammonium chloride	3.0
Sodium sulfite	0.5
EDTA tetranatrium	0.2
Ascorbic acid	0.1
Dicetyldimoniumchloride	1.4
Dimethyconecopolyole	1.0
Opacifier	0.3
Avocado oil ( <i>Persea gratissima</i> )	0.3
Sodium hydroxycarboxylic acid	0.6
Lecithin	0.3
1-methyl-2, 5-diamino-benzenesulfate	0.2
Resorcin	0.5
1-naphthol	0.5
4-aminophenol	1.2
4-amino-2-hydroxytoluene	0.4
1, 7-dihydroxynaphthalene	3.2
5-aminosalicylic acid	0.3
Water	Balance



[0031]

The antecedent mixture with the above-mentioned formula is blended with 6% of hydrogen peroxide solution, where the ratio is 1:1; and it is applied on the hair. After twenty minutes of treatment, the hair is rinsed off and dried. The hair is now dyed into the copper red color. As a comparison, the avocado oil or the camomile extract are removed from the above-mentioned composition. The test hair, which is dyed with this alternative composition, has a less intense color tone, and, a diminished burnish compared to the hair treated by the composition embodiment of this invention.

[0032]

[Efficacy of invention]

In this invention, a permanent or semi-permanent hair dye agent composition includes more than one type of direct action hair dye agent and/or an oxidizing color antecedent, which includes a combination of (a) more than one type of plant extract, (b) more than one type of natural oil, and (c) more than one type of hydrolyzed protein. Using the hair dye agent composition of this invention, with these characteristics, results in providing with hair a superior burnish color and a good combing performance with improved touch sensation related to the perception of hair density and better hairstyle maintenance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49652

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

A 6 1 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-225525	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月8日	(72) 発明者	三栖 大介 ドイツ連邦共和国 D-64280 ダルムシュタット ツェルニンシュトラッセ 10-18 ゴールドウエル ゲー・エム・ペー・ハー内
		(72) 発明者	リュディガー ヴィルツ ドイツ連邦共和国 D-64280 ダルムシュタット ツェルニンシュトラッセ 10-18 ゴールドウエル ゲー・エム・ペー・ハー内
		(74) 代理人	弁理士 芳村 武彦

(54) 【発明の名称】 永久又は半永久染毛剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 光沢があり、強くかつ持続性のある色と、さらにコンディショニング効果を毛髪に付与することのできる染毛剤組成物を提供する。

【解決手段】 1種以上の直接作用染毛剤及び／又は酸化染料前駆体を含有する永久又は半永久染毛剤組成物において、(a) 1種以上の植物抽出物、(b) 1種以上の天然油、及び(c) 1種以上の蛋白質加水分解物を組み合わせる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 1 種以上の直接作用染毛剤及び／又は酸化染料前駆体を含有する永久又は半永久染毛剤組成物において、(a) 1 種以上の植物抽出物、(b) 1 種以上の天然油、及び (c) 1 種以上の蛋白質加水分解物を組み合わせて含有することを特徴とする染毛剤組成物。

【請求項 2】 全組成物を基準として計算し、抽出物中の固体含有量として 0.005～2.5 重量%の 1 種以上の植物抽出物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の染毛剤組成物。

【請求項 3】 全組成物を基準として計算し、抽出物中の固体含有量として 0.01～1 重量%の 1 種以上の植物抽出物を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の染毛剤組成物。

【請求項 4】 全組成物を基準として計算して 0.01～5 重量%の 1 種以上の天然油を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の染毛剤組成物。

【請求項 5】 1 種以上の植物油を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の染毛剤組成物。

【請求項 6】 アボカド油を含有することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の染毛剤組成物。

【請求項 7】 全組成物を基準として計算して 0.05～5 重量%の 1 種以上の蛋白質加水分解物を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の染毛剤組成物。

【請求項 8】 全組成物を基準として計算して 0.1～2.5 重量%の 1 種以上の蛋白質加水分解物を含有することを特徴とする請求項 7 に記載の染毛剤組成物。

【請求項 9】 植物蛋白質加水分解物を含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の染毛剤組成物。

【請求項 10】 シリコーン誘導体を含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の染毛剤組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、高められた染色効果と改善された操作性を有する人の毛髪を染色するための永久又は半永久染毛剤組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 染毛剤組成物を一般に次の 2 つのカテゴリに分類することは知られている。その 1 つは、酸化剤と反応して選択された処方に応じて所望の毛髪の色を顕色する、酸化染料前駆体を含む永久染毛剤組成物であり、もう 1 つは、染毛効果を発現するために酸化剤を追加することを全く必要としない直接染料を含有する半永久染毛剤組成物である。半永久染毛剤組成物による染毛効果は、永久染毛剤組成物によるものよりも明らかに持

続性が悪い。

【0003】 直接染料をベースとした染毛剤組成物は、通常は染毛シャンプー、染毛ローション又はカラーセッティングローションとして適用され、時にはエアロゾルフォームとしても使用される。特に植物染料をベースとする染毛剤組成物等の場合には、粉末製品の使用が提案されているが、それらは毛髪に適用する前に水と混合される。通常は顕色剤及びカップリング剤を含む、酸化染料前駆体をベースとする染毛剤組成物は、ゲル、エマルジョン又は分散液として使用され、毛髪に適用する直前に、酸性溶液、分散液、エマルジョン又はゲル状の酸化剤、特に過酸化水素、と混合して使用され、所望の色調が得られる。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 染毛剤組成物の分野では多種の製品があるにもかかわらず、光沢があり、強く且つ持続性のある色と、もし可能ならさらにコンディショニング効果を毛髪に付与することのできる改善された製剤が、相変わらず求められている。本発明は、このような性状を有する染毛剤組成物を提供することを目的とするものである。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明では、1 種以上の直接作用染毛剤及び／又は酸化染料前駆体を含有する永久又は半永久染毛剤組成物において、(a) 1 種以上の植物抽出物、(b) 1 種以上の天然油、及び (c) 1 種以上の蛋白質加水分解物を組み合わせて含有させることによって、染毛剤組成物を構成する。このような構成を有する本発明の染毛剤組成物を使用することにより、高い光沢のある優れた色とともに、毛髪の量感とスタイルの持続性が改善されたきわめて良好な櫛通り性を毛髪に付与することができる。

**【0006】**

【発明の実施の形態】 本発明では、植物抽出物は、通常即時使用可能な組成物全体（酸化剤を除く）を基準として計算し、抽出物中の固体含有量として 0.005～2.5 重量%、好ましくは 0.01～1 重量%、特に好ましくは 0.025～0.5 重量%の割合で使用される。組成物が使用前に水と混合される直接作用粉末染料である場合には、含有量は粉末自身を基準として計算され、したがって一般に多くなる。

【0007】 本発明で使用される植物抽出物は、好ましくは葉、果実、花、根、樹皮又は樹幹等の植物成分のアルコール性、水性アルコール性及び水性（例えば、水蒸気により調製されたもの）調製物である。使用可能な植物抽出物としては、例えばアロエ、うさぎぎく、かのこそう、ヒヨス、かばの木、いらくさ、エキナシア（*echinacea*）、西洋きつた、りんどう、しだ、松葉、えにしだ、オート麦、アメリカまんさく、にわとこ、ホップ、ふきたんぼぼ、カミツレ、くりの実、クロ

ーバー、ライムの花、すずらん、メリッサ (melissa)、やどりぎ、とけいそう、ラタニア、マリゴールド、まんねんろう、西洋のこぎりそう、さくらそう、おどりこそう、たちじゃこそう、ぶどうの葉、サンザシ等から得られたものが挙げられる。市場から得られる使用可能な製品としては、例えば種々の「Extrapones」、*Sedaplant* 及び *Hexaplant* 等が挙げられる。使用可能な抽出物とその製剤は、「ハガース薬剤実用ハンドブック」第4版にも記載されている。

【0008】天然油としては、植物油が特に好ましく、本発明の組成物中には、即時使用可能な組成物全体（酸化剤を除く）を基準として計算して、約0.01～5重量%、特に0.05～2.5重量%の割合で使用される。好ましい天然油の例としては、アボカド油、ココヤシ油、やし油、ピーナッツ油、鯨油、ごま油、ひまわり油、アーモンド油、桃核油、小麦麦芽油、クインスランドナット油、さくらそう油、ホホバ油、ひまし油等や、オリーブ油又は大豆油、ラノリン及びその誘導体等、さらにはパラフィン油やワセリン等の鉱油等が挙げられる。特に好ましい植物油は、アボカド油である。

【0009】本発明の組成物で、組合せの第3の必須成分(c)として用いられる1種以上の蛋白質加水分解物は、全組成物を基準として計算して0.05～5重量%、特に好ましくは0.1～2.5重量%、さらに好ましくは0.25～1.5重量%の割合で使用される。この目的に特に有用なものとしては、高含有量のヒドロキシプロリン基を有する糖蛋白質から得られるような植物蛋白質加水分解物が挙げられる。これらは好ましくは植物細胞壁の加水分解によって得られるので、特にセリンを含有する。同様に有用なものとしては、大豆蛋白質、小麦蛋白質、トウモロコシ蛋白質、ピーナッツ蛋白質から得られた植物蛋白質加水分解物、ならびにエンドウ、米、ライ麦、じゃがいも、豆、カシューナッツ、クルミ、ピーナッツ及びアーモンド蛋白質の加水分解物等が挙げられる。(ヨーロッパ特許出願第186025号参照)

【0010】これらの植物蛋白質加水分解物の分子量は、通常は約500～100,000、好ましくは約800～50,000、特に好ましくは約1,000～30,000、最も好ましくは約1,000～5,000の範囲にある。これらは通常の工程により、酵素又は酸加水分解により調製される。しかしながら、原則として他の蛋白質加水分解物やポリペプチド、例えば「Nutrilan」タイプのコラーゲン加水分解物、もしくはエラスチン加水分解物もまた本発明の染毛剤組成物に使用することができる。

【0011】酸化染料前駆体中で好適に用いられる顕色剤は、主に良く知られたフェニレンジアミン及びその誘

導体であり、例えば1,4-ジアミノベンゼン及び2,5-ジアミノトルエン、4-アミノフェノール、1-ヒドロキシエチル-2,5-ジアミノベンゼン(ヨーロッパ特許出願第7,537号及びヨーロッパ特許第400,330号参照)、テトラアミノピリミジン、トリアミノヒドロキシピリミジン、特に2,5,6-トリアミノ-4-ヒドロキシピリミジン(ヨーロッパ特許出願第467,026号参照)、5-アミノ-サリチル酸(ヨーロッパ特許出願第345,728号参照)、及び2-(2'-ヒドロキシエチル-)アミノ-5-アミノトルエン(ヨーロッパ特許出願第615,743号参照)等が挙げられる。

【0012】所望の色調に応じて、一般に全ての公知で承認されたカップリング剤を本発明の染毛剤組成物に使用することができる。好適なカップリング剤としては、例えばレゾルシン、2-メチルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、2-アミノフェノール、4-(N-メチル)アミノフェノール、3-アミノフェノール、3-N,N-ジメチルアミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、6-アミノ-3-メチルフェノール、3-アミノ-2-メチルアミノ-6-メトキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、4-アミノジフェニルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2-ジメチルアミノ-5-アミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、1,3-ジアミノベンゼン、1-アミノ-3-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼン、1-アミノ-3-[ビス(2'-ヒドロキシエチル)アミノ]ベンゼン、1,3-ジアミノトルエン、 $\alpha$ -ナフトール、1,4-ジアミノ-2-クロロベンゼン、4,6-ジクロロレゾルシン、4-ヒドロキシ-1,2-メチレンジオキシベンゼン、1,5-ジヒドロキシナフタリン、1,7-ジヒドロキシナフタリン、2,7-ジヒドロキシナフタリン、1-ヒドロキシナフタリン、4-ヒドロキシ-1,2-メチレンジオキシベンゼン、2,4-ジアミノ-3-クロロフェノール、及び/又は1-メトキシ-2-アミノ-4-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼン等が挙げられる。

【0013】顕色剤の含有量は、通常は全組成物を基準として、そして顕色剤が塩の場合には遊離の塩基として計算して、約0.05～5重量%、好ましくは約0.1～3重量%、特に好ましくは約0.25～2重量%である。顕色剤のカップリング剤に対するモル比は、通常は約1:1～約2.5:1である。もちろん、特別な色調を得るために、異なるカップリング剤の混合物を使用することができ、特に好ましい混合物としては、レゾルシン又は2-メチルレゾルシンと2-アミノフェノール及び/又は3-アミノフェノールとの混合物、レゾルシン又は2-メチルレゾルシンと1-メトキシ-2-アミノ-4-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンとの

混合物、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジンと5-アミノ-2-メチルフェノール及び／又は1-メトキシ-2-アミノ-4-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンとの混合物、又は1, 3-ジアミノベンゼンと1, 4-ジアミノ-2-クロロベンゼンとの混合物等が挙げられる。

【0014】ある種の色調を得るために必要な場合には、直接染料を添加することもでき、例えば良く知られたアリアノール (Arianor) 染料又は2-アミノ-4, 6-ジニトロフェノール、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-4-ニトロフェノール等のニトロ染料、さらにはヘンナ等の良く知られた植物染料を低含有量で、すなわち約0.05～1重量%加えることができる。最終製品中の染料混合物の全含有量は、好ましくは染毛剤組成物の約0.2～6.0重量%、特に好ましくは約0.5～4重量%である。

【0015】本発明の染毛剤組成物を調製するには、酸化染料前駆体、すなわち顔色剤及びカップリング剤の混合物ならびに選択的に使用する直接染料は、適当な化粧品担体中に混合される。好ましい形態としては、エマルジョンすなわちクリーム又はゲルが挙げられる。この形態の組成物及び該組成物における他の成分としては、特に界面活性剤、安定化剤、増粘剤等が挙げられる。このような先行技術は、例えば、ケー・シュレイダー (K. Schradler) 著の学術論文「化粧品の基礎と処方 (Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika)」1. cの796頁～815頁、等の学術論文に記載されている。これらの文献は、参照として本明細書中に含まれるものである。

【0016】使用する直前に、本発明の組成物は等量の過酸化水素組成物、例えば6%過酸化水素溶液と混合され、人の毛髪に適用され約15～30分間処理した後に、水で濯がれ、通常のシャンプーで洗い落とされる。この過酸化水素組成物は、他の過酸化水素剤、例えば過ホウ酸塩、過酸化尿素、過酸化メラミン等によって置き換えることができる。しかしながら、これらの組成物は、使用するまでは水分を遮断して貯蔵する必要があり、使用量及び処理方法が複雑である。

【0017】本発明の組成物が直接作用染毛剤をベースとするものである場合には、基本的にこの目的で認可されている全ての直接染料を使用することができる。この点については、ドイツ化粧品規則「Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetik-Verordnung)」最新版、付録3を参照。

【0018】本発明で好ましい染料はカチオン性 (塩基性) 染料であり、その安定性と色吸収性は本発明にしたがってガラクトマンナン誘導体を添加することによって、特に改善される。特に好ましい塩基性 (カチオン性) 染料としては、ベーシックブルー6, C. I. N

o. 51, 175; ベーシックブルー7, C. I. N o. 42, 595; ベーシックブルー9, C. I. N o. 52, 015; ベーシックブルー26, C. I. N o. 44, 045; ベーシックブルー41, C. I. N o. 11, 154; ベーシックブルー99, C. I. N o. 56, 059; ベーシックブラウン4, C. I. N o. 21, 010; ベーシックブラウン16, C. I. N o. 12, 250; ベーシックブラウン17, C. I. N o. 12, 251; ベーシックグリーン1, C. I. N o. 42, 040; ベーシックレッド2, C. I. N o. 52, 240; ベーシックレッド22, C. I. N o. 11, 055; ベーシックレッド76, C. I. N o. 12, 245; ベーシックバイオレット1, C. I. N o. 42, 535; ベーシックバイオレット3, C. I. N o. 42, 555; ベーシックバイオレット10, C. I. N o. 45, 170; ベーシックバイオレット14, C. I. N o. 42, 510; ベーシックイエロー57, C. I. N o. 12, 719等が挙げられる。

【0019】選択的に使用される酸性 (アニオン性) 染料としては、アシッドブラック1, C. I. N o. 20, 470; アシッドブルー9, C. I. N o. 42, 090; アシッドブルー74, C. I. N o. 73, 015; アシッドレッド18, C. I. N o. 16, 255; アシッドレッド27, C. I. N o. 16, 185; アシッドレッド87, C. I. N o. 45, 380; アシッドレッド92, C. I. N o. 45, 410; アシッドバイオレット43, C. I. N o. 60, 730; アシッドイエロー1, C. I. N o. 10, 316; アシッドイエロー23, C. I. N o. 19, 140; アシッドイエロー3, C. I. N o. 47, 005; D&CブラウンNo. 1, C. I. N o. 20, 170; D&CグリーンNo. 5, C. I. N o. 61, 570; D&CオレンジNo. 4, C. I. N o. 15, 510; D&CオレンジNo. 10, C. I. N o. 45, 425:1; D&CオレンジNo. 11, C. I. N o. 45, 425; D&CレッドNo. 21, C. I. N o. 45, 380:2; D&CレッドNo. 27, C. I. N o. 45, 410:1; D&CレッドNo. 33, C. I. N o. 17, 200; D&CイエローNo. 7, C. I. N o. 45, 350:1; D&CイエローNo. 8, C. I. N o. 45, 350; FD&CレッドNo. 4, C. I. N o. 14, 700; FD&CイエローNo. 6, C. I. N o. 15, 985等が挙げられる。

【0020】植物染料もまた、単独又は合成染料と組み合わせ使用することができ、例えばヘンナ (赤又は黒)、アルカンナの根、ラッカイン酸 (スチックラック)、ログウッド粉末、アカネの根粉末、ダイオウの根粉末等が挙げられる。本発明の組成物中の直接染料の含

有量は、使用の形態や所望の毛髪の色調に応じて変化するが、即時使用可能な組成物の約0.01～2.5重量%、好ましくは約0.05～1.0重量%とすることができる。

【0021】本発明の永久又は半永久染毛剤組成物は、好ましくは1種以上の合成又は天然ヘアコンディショニングポリマーを、好ましくは全組成物の約0.05～5重量%、特に好ましくは0.1～2.5重量%含有することができる。原則としてあらゆる種類のポリマー、すなわち非イオン性、アニオン性、両性及びカチオン性のポリマーを使用することができるが、本発明の目的にはカチオン性ポリマーが好ましい。

【0022】本発明の組成物は、さらに追加的に使用する界面活性剤としてよく知られたものを、好ましくは即時使用製品の約0.5～6重量%の量で含有することができる。好ましい界面活性剤としては、N-ラウロイルサルコシネート及びグルタメート等の長鎖N-アシルアミノカルボン酸及びその塩のようなアニオン性界面活性剤、ベタイン例えばココアミドプロピルベタインのような両性界面活性剤、さらに例えばC12～C18-アルキルポリグリコールエーテル及びエチレンオキシド/プロピレンオキシドコーポリ縮合物等の非イオン性及びカチオン性界面活性剤、そして例えばジステアリル又はジラウリルジメチルアンモニウムクロライド等の長鎖第4級アンモニウム化合物が挙げられる。

【0023】本発明の染毛剤組成物は、通常これらの製剤に使用される全ての添加剤を含むことができる。その種類及び性状は、使用形態に応じて選択されるが、例えば脂肪、脂肪アルコール、乳化剤、pH調整剤、蛋白質加水分解物、可溶化剤、防腐剤、香料等が挙げられる。本発明の他の好ましい形態としては、ジメチコン、シクロメチコン又は例えばジメチコンコーポリオールのようなシリコンコーポリオール等のシリコン誘導体を1種以上、全組成物を基準として好ましくは約0.1～2.5重量%、特に好ましくは0.25～1.5重量%添加することができる。

【0024】半永久染毛剤組成物が粉末状である場合には、使用前に約1:5～1:30、好ましくは1:10～1:20の割合で水と混合した後に、混合物を一様に毛髪に適用し、約20～30分間処理した後にシャンプーして除去する。

【0025】

【実施例】次に実施例により本発明の組成物が従来の製品よりも優れていることを説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。以下の実施例において、各成分の含有量は全て重量%により表示する。

【0026】

#### (実施例1) 半永久染毛ローション

(成分)	(含有量)
ヒドロキシプロピルグアー	0.90
ポリクォーテリニウム-7	0.80
ココアミドプロピルベタイン	1.30
ベンジルアルコール	5.00
エタノール	10.00
1,3-ブチレングリコール	15.00
香料	0.20
ケラチン加水分解物	0.25
カミツレ抽出物	0.50
(Matricaria chamomilla)	
小麦蛋白質加水分解物	0.50
アボカド油(Persea gratissima)	0.05
PEG-40-水素添加ひまし油	0.50
C. I. No. 12, 550	0.18
C. I. No. 12, 719	0.18
C. I. No. 12, 251	0.18
C. I. No. 61, 505	0.15
水	バランス

【0027】常法により調製した上記処方の半永久染毛ローション組成物を毛髪に適用し、20分間処理した後に濯ぎ乾燥すると、毛髪は強い光沢のあるダークブラウン色に染色された。上記組成物から、本発明の組成物で必須の3種の組合せ成分(a)、(b)、(c)のうちいずれか1成分を除いたものを使用して染色した毛髪は、色調、光沢ともに弱いものであった。また、3、4回シャンプーした後には、色の深さは極端に減少した。これに対して、本発明の組成物で染色した場合には、7、8回洗髪した後にも毛髪の色は殆ど変化しなかった。

【0028】

## (実施例 2) 半永久染毛ローション

(成分)	(含有量)
グアーガム	0.80
ポリクォーテリニウム-6	0.80
ココアミドプロピルベタイン	1.40
ベンジルアルコール	5.00
1, 2-プロピレングリコール	15.00
ジメチコンコーポリオール	0.25
香料	0.20
サンザシ抽出物 (Crataegus oxyacantha)	0.25
カミツレ抽出物 (Matricaria chamomilla)	0.25
小麦蛋白質加水分解物	0.50
アボカド油(Persea gratissima)	0.10
PEG-40-水素添加ひまし油	0.50
アリアノールマホガニー	0.06
アリアノールマダーレッド	0.20
ディスパーズブラック 9	0.03
ディスパーズブルー 3	0.01
HCLレッド 3	0.06
アリアノールスチールブルー	0.01
水	バランス

【0029】常法により調製した上記処方の半永久染毛ローション組成物を使用して実施例 1 と同様に毛髪を処理したところ、強い、永続性があり、光沢のある銅マホガニー色に染色された。この組成物から、小麦蛋白質加水分解物又はアボカド油又は植物抽出物を除いたものを使用して染色した毛髪は、明らかに色の強さと持続性が劣っていた。

【0030】

## (実施例 3) 染色クリーム

## a) 酸化染料前駆体

(成分)	(含有量)
エタノール	15.0
オレアミド DEA	15.0
オレイルアルコール	2.0
セテアレス-30	5.0
オレイン酸	10.0
1, 2-プロピレングリコール	10.0
香料	0.3
コラーゲン加水分解物	0.2
小麦蛋白質加水分解物	0.5
カミツレ抽出物 (Matricaria chamomilla)	0.5
水酸化アンモニウム	1.8
塩化アンモニウム	3.0
亜硫酸ナトリウム	0.5
EDTA テトラナトリウム	0.2
アスコルビン酸	0.1
ジセチルジモニウムクロライド	1.4
ジメチコンコーポリオール	1.0
乳白剤	0.3
アボカド油(Persea gratissima)	0.3
ピロリドンカルボン酸ナトリウム塩	0.6
レシチン	0.3
1-メチル-2, 5-ジアミノ- ベンゼンスルフェート	0.2
レゾルシン	0.5
1-ナフトール	0.5
4-アミノフェノール	1.2
4-アミノ-2-ヒドロキシトルエン	0.4
1, 7-ジヒドロキシナフタリン	3.2
5-アミノサリチル酸	0.3
水	バランス

【0031】上記処方の前駆体混合物を 6%過酸化水素溶液と 1:1 の割合で混合して毛髪に適用し、20 分間処理した後に水で濯ぎ乾燥した。毛髪は銅赤色に染色された。上記組成物からアボカド油又はカミツレ抽出物を除いたものを使用して染色した毛髪は、色の強さと持続性が劣っていた。

【0032】

【発明の効果】本発明では、1 種以上の直接作用染毛剤及び／又は酸化染料前駆体を含有する永久又は半永久染毛剤組成物において、(a) 1 種以上の植物抽出物、

(b) 1 種以上の天然油、及び (c) 1 種以上の蛋白質加水分解物を組み合わせて使用することにより、高い光沢のある優れた色とともに、毛髪の量感とスタイルの持続性が改善されたきわめて良好な櫛通り性を毛髪に付与することができる。